

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055089 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 18/66, C08J 5/14, B24B 37/00,
B24D 11/00 // C08L 75:00, (C08G 18/66, 101:00)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016099

(22) 国際出願日: 2003年12月16日 (16.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-365094

2002年12月17日 (17.12.2002) JP

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 二三男
(YAMAMOTO, Fumio) [JP/JP]; 〒596-0042 大阪府 岸
和田市 加守町 4-3 1-2 1-5 0 9 Osaka (JP). 西村
勝英 (NISHIMURA, Katsuhide) [JP/JP]; 〒594-0041 大
阪府 和泉市 いぶき野 5-3-5-6 0 1 Osaka (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
104-8453 東京都中央区八重洲 2丁目3番1号 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日
本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND
CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋
区坂下3丁目3番5号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYOL COMPOSITION OF THE TWO-PART SYSTEM FOR FOAM GRINDSTONE, TWO-PART CURABLE COMPOSITION FOR FOAM GRINDSTONE, FOAM GRINDSTONE, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物、二液硬化型発泡砥石用組成物、発泡砥石、及び発泡砥石の製造法

(57) Abstract: A polyol composition obtained by dissolving homogeneously a polyaminochlorophenylmethane mixture (A) consisting of 50 to 70 wt% of a specific binuclear polyaminochlorophenylmethane compound, 20 to 40 wt% of a specific trinuclear polyamino-chlorophenylmethane compound, and 5 to 10 wt% of a specific tetranuclear polyaminochlorophenylmethane compound in a polyol (B) at an (A)/(B) weight ratio of 30/70 to 60/40 is excellent in compatibility and solution stability and exhibits liquid properties, thus enabling the production of foam for grindstone by foam casting with a simple casting machine of two-solution mixing type. According to the invention, water serving as a blowing agent can be added to an MBOCA-containing polyol composition and the two-part curable composition for foam grindstone can be controlled at a temperature of the boiling point of water or below, which leads to no scattering of water in the foam casting step and thus enables the production of a foam grindstone having a uniform density distribution and excellent mechanical characteristics. Thus, the invention also provides a process for the production of excellent foam grindstone.

(57) 要約: 特定の二核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を50~70重量%、特定の三核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を20~40重量%、及び特定の四核体以上のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を5~10重量%からなるポリアミノクロロフェニルメタン混合物(A)を、ポリオール(B)に均一に溶解し、前記(A)/(B)の重量割合を30/70~60/40としたポリオール組成物は、相溶性に優れ、溶解安定性に優れ、液状の性質を示すことから、簡便な二液混合注型機での砥石用発泡成形品の成形を可能にするものである。本発明によれば、発泡剤である水をMBOCAを含むポリオール組成物に添加することができ、二液硬化型発泡砥石用組成物を水の沸点以下で温度調節することができるので、成形時に水が飛散することがないため密度分布が均一で、機械物性に優れた発泡砥石が得られ、優れた発泡砥石の製造法を提供できる。

WO 2004/055089 A1

明 細 書

二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物、二液硬化型発泡砥石用組成物、
発泡砥石、及び発泡砥石の製造法

5

技術分野

本発明は、溶解安定性に優れた二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物、二液硬化型発泡砥石用組成物、発泡砥石、及び発泡砥石の製造法に関するものである。

10

背景技術

ウレタン樹脂原料のアミン化合物である4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタンは、通称モカ (MOCA) 或いは、MBOCAと呼ばれ、砥石や研磨パッド用ウレタン発泡体の製造に用いられている (例えば特開平2-232173号公報 (実施例1) 及び特開2002-194104号公報 (請求項1及び段落0034の実施例1))。

例えば、特開平2-232173号公報の研磨パッドは、トルエンジイソシアネート (TDI) 系ウレタンプレポリマーへ水 (発泡剤) 及びエポキシ樹脂粉末を加え、触媒、シリコンオイルを加えて、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタン (以下、MBOCAとも言う) を加えて混合し、注型機で金型に注型発泡させてブロック状成形品を得た後、成形品をスライスして製造されている。

しかし、使用されるMBOCAの融点が約110℃であり、また水の沸点が100℃であるため、ウレタンプレポリマーとMBOCAとの反応 (架橋反応) 及び水との反応 (発泡反応) を同時に生起する必要があるため、二液混合注型機が通常使用される。この成形をする場合、MBOCAは混合のため液状とする必要があるため110℃以上に加熱しなければならない。一方、発泡剤の水はイソシアネートと反応するためイソシアネートウレタンプレポリマーの中に事前に入れることはできない。そこで、事前にMBOCAの中に添加されるが、MBOCAを

液状にするためには、その融点である 110℃ 以上の加熱が必要であり、その際、水が気散してしまい望ましい発泡体を生成することができない。具体的には、成形品中の密度ムラが大きく生じ、砥石として不可欠な均一な密度分布を有する発泡体成形品が得られない欠点を有している。

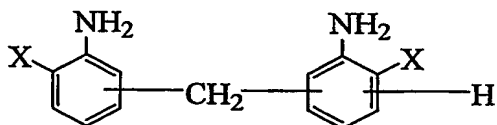
- 5 特開 2002-194104 号公報では、水での発泡の代わりにイソシアネート基末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤で処理された微小体を混合し、MBOCA を添加混合し、型に流し込み成形体を得ている。しかし、微小体を界面活性剤で処理してもイソシアネート基末端プレポリマーへ均一混合することが難しく、均一な密度分布を有する成形品が得られない欠点を有している。

10

発明の開示

- 本発明の課題は、二液混合注型機で安定的に発泡砥石用成形品を製造でき、発泡砥石として機械物性に優れ、均一な密度分布を有するウレタン発泡砥石を製造できる溶解安定性に優れた二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物、それを用いた二液硬化型発泡砥石用組成物、発泡砥石、及び発泡砥石の製造法にある。

即ち、本発明は、(A) 下記式で表される二核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を 50～70 重量%、

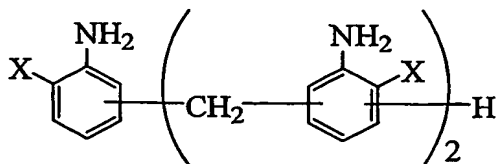


(化学式 1)

(式中、X は各々独立に塩素原子又は水素原子を表す。)

20

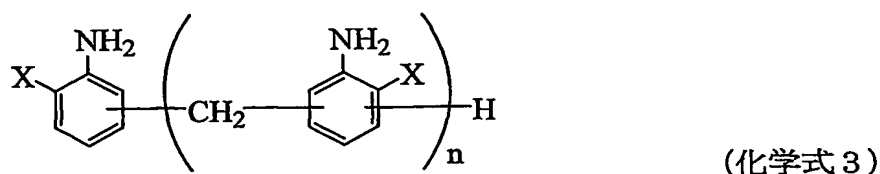
下記式で表される三核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物（以下、三核体と言う）を 20～40 重量%、



(化学式 2)

(式中、X は各々独立に塩素原子又は水素原子を表す。)

及び下記式で表される四核体以上のポリアミノクロロフェニルメタン化合物（以下、四核体と言う）を5～10重量%



- 5 (式中、Xは各々独立に塩素原子又は水素原子を表し、nは3以上の正数を表す。)

からなるポリアミノクロロフェニルメタン混合物を、(B)ポリオールに均一に溶解し、前記(A)/(B)の重量割合を30/70～60/40とすることを特徴とする二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物、それを用いた二液硬化型発泡砥石用組成物、発泡砥石、及び発泡砥石の製造法を提供するものである。

15 なお、前記化学式1～3で表される二核体、三核体、及び四核体以上のポリアミノクロロフェニルメタン化合物には、Xが全て水素原子のものも含まれるが、本願明細書では、便宜上、Xが全て水素原子のものも含めて「ポリアミノクロロフェニルメタン化合物」と称することとする。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用する(A)成分は、前記化学式1の式で表わされる二核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物、好ましくは4,4'-ジアミノ-3,3'-ジクロロジフェニルメタン（以下、MBOCAと言う）を50～70重量%、前記化学式2の式で表される三核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物20～40重量%及び前記化学式3の式で表される四核体以上のポリアミノクロロフェニルメタン化合物5～10重量%からなるポリアミノクロロフェニルメタン混合物（以下、混合物(A)と称する）が使用される。この混合物(A)は、クロロアニリンとホルマリンとを原料として二核体であるMBOCAを製造する際に、その生成物として三核体及び四核体以上のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を

含む混合物として得られるものである。この混合物(A)は、常温で固体であるが、好ましくは、80℃以下の温度、より好ましくは50～80℃の温度で融けて、液体となる性質を有するものである。

前記混合物(A)の組成範囲を外れるものは、長期保存時にポリオール(B)に溶解したポリアミノクロロフェニルメタン混合物(A)の析出を生じ、溶解安定性が悪くなるので好ましくない。また、こうしたものを使用すると、ポリウレタン発泡砥石としての十分な物性と均一な密度分布のものが得られない。

本発明で使用するポリオール(B)としては、好ましくは分子量100～1500、より好ましくは分子量500～1200の主鎖にエーテル結合を含有するポリオール及び／又は分子量50～500の側鎖にメチル基を有するポリオールである。これらのポリオールは、末端に水酸基を2個以上、好ましくは2～3個有するもので、混合物(A)と相溶し、常温(25℃)で液状のもの、あるいは常温(25℃)で固体であっても60℃以下の融点を有するものである。特に加熱して前記混合物(A)と相溶するものが好ましい。かかる主鎖にエーテル結合を有するポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。より好ましくは、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上である。また、これらを併用しても良い。

前記の側鎖にメチル基を有するポリオールとしては、例えば、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール及びこれらグリコールとアジピン酸とから得られるポリエステルポリオールが挙げられる。また、これらを併用しても良い。

混合物(A)を溶解するポリオール(B)は、前記から選択されるが、特に砥粒を含む砥石の製造の場合には、砥粒の配合量に合わせて決定される。これは、砥粒を配合する事により二液硬化型発泡砥石用組成物の粘度が高くなり過ぎ、通常の二液混合注型機で成形が出来なくなるからである。ポリオール(B)の粘度は、好ましくは50～1000ポイズ(25℃)である。

本発明のポリオール組成物は、混合物(A)とポリオール(B)の重量割合が(A) / (B) = 30 / 70 ~ 60 / 40である。混合物(A)が、60より多いと二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物(1)の溶解安定性が悪くなり、混合物(A)の析出物発生の問題が生じ、二液混合注型機を詰まらせる等の問題を起こすので好ましくない。一方、30より少ない場合は、発泡砥石の機械的物性が大幅に低下してしまい、砥石としての価値が下がってしまう。本発明のポリオール組成物は、25℃で液状であることが好ましく、その粘度は、好ましくは300~3000ポイズ(25℃)である。また、本発明のポリオール組成物のNH₂・OH当量は、好ましくは50~300、より好ましくは100~250である。また、ポリオール組成物の製造は、好ましくは100~120℃に加熱することにより融かされた混合物(A)を、好ましくは80~110℃に加熱されたポリオール(B)に前記重量割合で添加混合することにより得られる。その際、好ましくは100~110℃に加熱し5~10mmHgに減圧しながら、好ましくは30分~2時間脱水することにより得られる。

本発明で使用する水(3)は、発泡剤として使用するもので、汚れ、濁りが無い水、水道水等であれば特に問題なく使用できるが、好ましくはイオン交換水、純水である。また、水(3)の添加量は、(A)成分と(B)成分とからなるポリオール組成物に対し0.01~5重量%添加されるのが好ましく、より好ましくは0.05~2重量%である。

本発明の二液硬化型発泡砥石用組成物で使用されるポリイソシアネート(2)は、ポリイソシアネート化合物(2-1)とポリオール(2-2)を事前に反応させて得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが好ましく使用される。

前記ポリイソシアネート化合物(2-1)としては、例えば2,4-ないしは2,6-トルエンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ないしは1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン(別名イソホロンジイソシアネート;以下IPDIという)、ビス-(4

ーイソシアナトシクロヘキシル)メタン(以下水添MDIという)、2ーないしは4ーイソシアナトシクロヘキシルー2'ーイソシアナトシクロヘキシルメタン、1, 3ーないしは1, 4ービスー(イソシアナトメチル)ーシクロヘキサン、ビスー(4ーイソシアナトー3ーメチルシクロヘキシル)メタン、1, 3ー
5 ないしは1, 4ー α , α , α' α' ーテトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 2'ー、2, 4'ーないしは4, 4'ージイソシアナトジフェニルメタン(以下MDIという)、1, 5ーナフタレンジイソシアネート、pーないしはmーフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンー4, 4'ージイソシアネート等が挙げられる。より好ましくは、2,
10 4ーないしは2, 6ートルエンジイソシアネートである。

前記ポリオール(2ー2)としては、好ましくは分子量500~3000のもので、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2ーメチルー1, 3ープロパンアジペート、3ーメチルー1, 5ペンタンアジペート、ポリカーボ
15 ネットポリオール等が挙げられ、更に、分子量50~300のグリコールが併用される場合もある。より好ましくは、分子量500~1200のポリテトラメチレングリコール或いはポリプロピレングリコールである。

本発明の二液硬化型発泡砥石用組成物で使用するポリイソシアネート(2)のより好ましいものとしては、トルエンジイソシアネート系末端イソシアネート
20 基含有ウレタンプレポリマーが使用される。特に、その融点が60℃以下、特に常温で液状であるものが好適である。また、とりわけ機械的強度などの点からイソシアネート基当量としては、好ましくは300~580で、ポリイソシアネートとして2, 4ーないしは2, 6ートルエンジイソシアネートとポリオールとを反応して得られるものである。更に上記の他のポリイソシアネート化合物を併用
25 することができる。

前記分子量50~300のグリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3ープロパンジオール、1, 3ーブタンジオール、1, 4ーブタンジオール、1, 5ーペンタンジオール、1, 6ーヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコ

ール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環族ジオール、等であり、3官能以上の成分としてグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明の二液硬化型発泡砥石用組成物では、ポリイソシアネート(2)と混合物(A)、ポリオール(B)及び水(3)とからなるポリオール組成物(1)の量比をイソシアネート基1当量に対してOH基及びNH₂基を好ましくは0.6~1当量、より好ましくは0.7~0.95当量となるように配合される。但し、水は1モルをOH基換算で2当量として計算する。

本発明の二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物には、更にウレタン化触媒、砥粒、整泡剤、充填剤、顔料、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、難燃剤、可塑剤等を適宜添加することができる。特にウレタン化触媒及び整泡剤を添加することが好ましい。

前記ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、またはN-メチルモルホリン等の種々の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、またはオクチル酸錫等の種々の金属塩、ジブチルチンジラウレート等の種々の有機金属化合物などが挙げられる。又前記整泡剤とは、シリコーン系界面活性剤、例えばトーレスリコンSH-193、SH-192、SH-190(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製品)等が挙げられる。その添加量は、ポリオール組成物に対し、好ましくは0.01~5重量%である。

前記砥粒としては、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、アルミナ等が好ましい。これらを配合して得られる発泡成形品がウレタン発泡砥石を切り出す材料として有用である。特に好ましくは、酸化セリウム、酸化ジルコニウムである。

使用する砥粒の平均粒径は、特に指定しないが、研磨目的により好ましくは平均粒径0.1 μm~200 μmである。砥粒の平均粒径が200 μmより大きく

なると、二液混合注型機のタンク内で沈降し易くなり、又、ヘッドノズルの詰まりの原因になる場合があるので好ましくない。砥粒の平均粒径が大きくなるほど砥粒が沈降し易くなる為、二液混合注型機のタンク内攪拌羽根の構造及び回転数を考慮する必要がある。

- 5 かかる砥粒は、混合物 (A) とポリオール(B)との合計 100 重量部に対して、砥粒 10～200 重量部の範囲で使用するのが良好である。

- 本発明の二液硬化型発泡砥石用組成物を用いる発泡砥石の製造法は、前記混合物 (A) とポリオール(B)との相溶性が良く、(A)及び(B)からなるポリオール組成物が 25℃で液状であること、或いはポリオール組成物を好ましくは 40～70℃に加温することにより安定均一な液状混合物となるものを使用するのが良い。
- 10 水 (3) を添加した前記ポリオール組成物 (1) とポリイソシアネート (好ましくは末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー) (2) とを、二液混合注型機のそれぞれのタンクへ入れて、ポリオール組成物 (1) を好ましくは 40～70℃に加温し、ポリイソシアネート (2) を好ましくは 40～90℃に加温し、それぞれを二液混合注型機で混合した混合液を、好ましくは 80～120℃、より好ましくは 90～110℃の金型へ注入し、円滑に反応させ、発泡と同時に硬化が生じるような配合で発泡砥石用成形品を得るものである。好ましくは 30分～2時間、80～120℃の金型内で放置した後、該成形品を取り出し、好ましくは 100～120℃、8～17時間の条件でアフタキュアを行い、
- 15 該成形品を好ましくは厚み 0.5～3mm にスライサーで切り出し、シート状発泡砥石を得ることができる。

- また、二液硬化型発泡砥石用組成物を用いて砥石を製造する場合は、砥粒の事前混合はポリオール組成物 (1) でもポリイソシアネート (2) のどちらでもかまわないが、より好ましくは配合液の安定性の面よりポリオール組成物 (1) の方に配合するのが望ましい。砥粒を事前配合するには、高速攪拌可能な攪拌機に入れた混合物 (A) 及びポリオール(B)からなるポリオール組成物を、攪拌しながら砥粒を分割投入すると均一に分散し易い。又、高速攪拌により、砥粒表面が濡れ易く空気による砥粒の溜まりが無くなる。更に真空脱泡する事により、砥粒からの空気を出すと共に、砥粒の濡れも良くなる。砥粒の濡れを良くする事は、ウレ
- 25

タン樹脂と砥粒の結合が強くなり、研磨時における砥粒の脱落が少なくなる。

尚、砥石については、上記砥粒を配合した方が好ましいが、用途によっては砥粒を配合しないものも使用に供することができる。

本発明の二液硬化型発泡砥石は、砥粒を含有しない場合の比重を0.3～1.

5 0とするのが好ましく、砥粒を含有する場合の比重は0.3～1.2とするのが好ましい。比重が低すぎる場合は強度不足で摩耗も激しく、比重が高すぎる場合は多孔空間が少ないため、研磨効果が低い。

本発明のポリオール組成物は、常温で液状であることが好ましく、このことにより、水、整泡剤、触媒の添加混合を容易にし、更にポリオールを適宜選択することにより砥粒の添加量を広範囲に設定できる。又、本発明のポリオール組成物は、二液混合注型機での成形を可能にし、水の蒸発飛散がないため、均一な密度分布を有し機械物性に優れた発泡砥石用ウレタン発泡体を簡便に製造することができる。密度分布が不均一な場合は、研磨性能が不均一になるため、精密製品、例えば、半導体製造用シリコン、レンズ用ガラス等を研磨する発泡砥石として使用
15 できない。

実施例

次に本発明の実施例につき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。文中「部」及び「%」は重量基準であるものとする。

20

実施例1（混合物(A)とポリオール(B)との混合調製）

ポリテトラメチレングリコール（PTMG1000、三菱化学（株）社製品）をフラスコに入れ、100℃でホールドする。このポリオールの70%、60%、50%、及び40%に、混合物(A)（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジクロロジフェニルメタン（二核体）65%、三核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物28%及び四核体以上のポリアミノクロロフェニルメタン化合物7%を含有、70℃雰囲気中で溶解）を120℃で溶解した後、先のフラスコに30%、40%、50%、及び60%の重量割合で投入し、溶解混合し、100～105℃で5～10mmHgの減圧下で1時間脱水する。冷却後取り出し液状ポリオ
25

ール組成物を得た。

比較例 1

ポリテトラメチレングリコール (PTMG 1000、三菱化学 (株) 社製品)
5 をフラスコに入れ、100℃でホールドする。このポリオール70%、60%、50%、及び40%に、混合物 (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタン (二核体) 82%、三核体15%及び四核体3%を含有) を120℃で溶解した後、先のフラスコに30%、40%、50%、及び60%の重量割合で投入し、溶解混合し、100~105℃で5~10mmHgの減圧下で1
10 時間脱水する。冷却後取り出し液状ポリオール組成物を得た。

比較例 2

ポリテトラメチレングリコール (PTMG 1000、三菱化学 (株) 社製品)
をフラスコに入れ、100℃でホールドする。このポリオール70%、6
15 0%、50%、及び40%に、パндеックス E (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロジフェニルメタン (二核体) 98重量%以上、大日本インキ化学工業 (株) 製品) を120℃で溶解した後、先のフラスコに30%、40%、50%、及び60%の重量割合で投入し、溶解混合し、100~105℃で5~10mmHgの減圧下で1時間脱水する。冷却後取り出し液状ポリオール組成物を得
20 た。

実施例 2 (混合物(A)とポリオール(B)の混合調製)

ポリテトラメチレングリコール (PTMG 1000、三菱化学 (株) 社製品)
500部にジエチレングリコール (三菱化学 (株) 社製品) 34.1部を加えた
25 ポリオール混合物(B)をフラスコに入れ、100℃でホールドする。この混合物(B)の70%、60%、50%、及び40%に実施例1で使用した混合物(A)を120℃で溶解した後、先のフラスコに30%、40%、50%、及び60%の重量割合で投入し、溶解混合し、100~105℃で5~10mmHgの減圧下で1時間脱水する。冷却後取り出し液状ポリオール組成物を得た。

比較例 3

ポリテトラメチレングリコール (PTMG 1000、三菱化学 (株) 社製品)
500部にジエチレングリコール (三菱化学 (株) 社製品) 34.1部を加えた
5 ポリオール混合物をフラスコに入れ、100℃でホールドする。この混合物の7
0%、60%、50%、及び40%に、比較例2で使用したパンデックス Eを
120℃で溶解した後、先のフラスコに30%、40%、50%、及び60%の
重量割合で投入し、溶解混合し、100～105℃で5～10mmHgの減圧下で1
時間脱水する。冷却後取り出し液状ポリオール組成物を得た。

10

実施例1, 2及び比較例1, 2, 3の各混合物を25℃で1日、1週間、3ヶ月、6ヶ月間放置し、外観を観察してそれぞれの溶解安定性を調べた。

表 1

	(A)ポリアミノクロフェニル メタン化合物の組成	(B) ポリオール	経過日数	(A)の含有量(重量 %)			
				30%	40%	50%	60%
実施例1	二核体 65% 三核体 28% 四核体 7%	PTMG1000	1日後	○	○	○	○
			1週間後	○	○	○	○
			3ヶ月後	○	○	○	○
			6ヶ月後	○	○	○	○～△
比較例1	二核体 82% 三核体 15% 四核体 3%	PTMG1000	1日後	○	○	△	×
			1週間後	○	○	△	×
			3ヶ月後	○	×	×	×
			6ヶ月後	○～△	×	×	×
比較例2	MBOCAであ る二核体 98%< 三核体 1%> 四核体 1%>	PTMG1000	1日後	○	○	×	×
			1週間後	○	○	×	×
			3ヶ月後	○	×	×	×
			6ヶ月後	○～△	×	×	×
実施例2	二核体 65% 三核体 28% 四核体 7%	PTMG1000 DEG	1日後	○	○	○	○
			1週間後	○	○	○	○
			3ヶ月後	○	○	○	○
			6ヶ月後	○	○	○	○～△
比較例3	MBOCAであ る二核体 98%< 三核体 1%> 四核体 1%>	PTMG1000 DEG	1日後	○	○	△	×
			1週間後	○	○	△	×
			3ヶ月後	○	×	×	×
			6ヶ月後	○～△	×	×	×

(評価状況)○:溶解薄褐色透明 △:もや状 ×:MBOCA等析出物あり

- 表 1 から、混合物 (A) (二核体 65%、三核体 28%、四核体 7%) をポリオール (B) に溶解した本発明のポリオール組成物は、薄褐色透明で長期間の溶解安定性に優れていることが解る。一方、MBOCA (二核体) 成分比が高くなる比較例 1、2、3 においては、早期にもや状の濁りが生じ、MBOCA 等析出物があり、溶解安定性が悪化した。

<調製 1> [ウレタンプレポリマー①の調製]

- 10 コロネート T-100 (トルエンジイソシアネート、日本ポリウレタン (株) 社製品) 500 部をフラスコに入れ、PTMG1000 (ポリテトラメチレングリコール、三菱化学 (株) 社製品) 556.0 部及び、DEG (ジエチレ

ングリコール、三菱化学（株）社製品） 93.4部を分割で投入混合し、窒素気流下60℃で約5時間反応を行い、イソシアネート基当量400のウレタンプレポリマー①を得た。

5 <調製2> [本発明のポリオール組成物の調製]

PTMG1000（ポリテトラメチレングリコール、三菱化学（株）社製品）500部及び、DEG（ジエチレングリコール、三菱化学（株）社製品）34.1部をフラスコに入れ、100℃でホールドする。混合物(A)（二核体65%、三核体28%、四核体7%） 534.1部を120℃で溶解した後、先のフラスコに投入混合し、100～105℃で5～10mmHgの減圧下で1時間脱水する。冷却後取り出し、NH₂・OH当量189の液状ポリオール組成物を得た。

実施例3

調製2のポリオール組成物100部にイオン交換水0.5部、整泡剤トーレシリコーン SH-193（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）社製品）0.3部、触媒 トヨキャット ET（N, N-ジメチルアミノエチルエーテル、TOYOCAT-ET、東ソー（株）社製品）0.3部を配合し良く攪拌混合した後、二液混合注型機のポリオールタンクに入れ60℃に温度調節した。一方、先に調製1で得たウレタンプレポリマー①を二液混合注型機のプレポリマー用タンクに入れ80℃に温度調節した。二液混合注型機にて、ウレタンプレポリマー①（2）／ポリオール組成物（1）の重量比＝260／101.1で、110℃に加熱した金型（120mm×280mm×15mm）に約260gを注入した。直ちに金型の蓋をした後、110℃金型で1時間放置し、その後に発泡成形品を取り出し該発泡成形品を110℃で16時間アフタキュアを行った。その成形品をスライサーで約2mm厚に切り出したところ、密度分布が均一で優れた物性を有するシート状発泡砥石が得られた。

実施例4

調製2のポリオール組成物100部にイオン交換水0.7部、整泡剤トーレシ

リコーンSH-193（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）社製品）0.3部、触媒 トヨキャット ET（N，N-ジメチルアミノエチルエーテル、TOYOCA-T-ET、東ソー（株）社製品）0.3部、砥粒 HF-210（酸化セリウム、新日本金属化学（株）社製品）79.3部を配合し、良く攪拌混合した後、二液混合注型機のポリオールタンクに入れ60℃に温度調節した。一方、先に調製1で得たウレタンプレポリマー①を二液混合注型機のプレポリマー用タンクに入れ80℃に温度調節した。二液混合注型機にて、ウレタンプレポリマー①（2）／ポリオール（1）の重量比＝270／180.6で、110℃に加熱した金型（120mm×280mm×15mm）に約260gを注入した。直ちに金型の蓋をした後、110℃の金型で1時間放置し、その後に発泡成形品を取り出し、該発泡成形品を110℃で16時間のアフタキュアを行った。その成形品をスライサーで約2mm厚に切り出したところ、密度分布が均一で優れた物性を有するシート状発泡砥石が得られた。

15 比較例4

パンデックス E（大日本インキ化学工業（株）製品、MBOCA98%以上含有）58.7部にイオン交換水0.5部、整泡剤 トーレシリコーン SH-193（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）社製品）0.3部、触媒トヨキャット ET（N，N-ジメチルアミノエチルエーテル、東ソー（株）社製品）0.3部を配合し120℃で良く攪拌混合した後、二液混合注型機のポリオール用タンクに入れ120℃に温度調節した。一方、先に調製1で得たウレタンプレポリマー①を二液混合注型機のプレポリマー用タンクに入れ80℃に温度調節した。二液混合注型機にて、ウレタンプレポリマー成分／ポリアミン成分の重量比＝300／81.5で、110℃に加熱した金型（120mm×280mm×15mm）に約260gを注入し、実施例3と同一の操作にて約2mm厚に切り出しシート状砥石を得ようとしたがタンク内の水が揮発し、密度分布が均一なシート状発泡砥石が得られなかった。

比較例 5

比較例 4 と同様の配合の MBOCA 組成物を入れたポリオール用タンクの温度を水が蒸発しない 90℃ に下げる以外比較例 4 と同様の操作を行った。しかし、MBOCA (パンデックス E、大日本インキ化学工業株式会社) が固化し、二液
5 混合注型作業ができなかった。

比較例 6

80℃ に温度調節したウレタンプレポリマー① 300 部にイオン交換水 0.6 部、整泡剤 トーレシリコーン SH-193 (東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製品) 0.6 部、触媒 トヨキャット ET (N, N-ジメチルアミノエチルエーテル、東ソー (株) 社製品) 0.6 部を配合し攪拌混合した後、プレ
10 ポリマー用タンクに入れ 80℃ に温度調節した。パンデックス E (MBOCA、大日本インキ化学工業 (株) 製品) をポリオール用タンクに入れ、MBOCA が固まらないように 120℃ に温度調節した。実施例 3 と同様の操作にて、二
15 液混合注型機にて、成形品を製造しようとしたが、ウレタンプレポリマーと水が反応して、プレポリマー用タンクが固まり、成形作業ができなかった。

実施例 3、4 で得られた各 2 mm 厚のシート状発泡砥石を下記に示す方法で、硬度 (ショア A)、引張り強度、引張り応力、破断伸度、引裂強度を測定した。
20 そして、この結果を表 2 に示した。いずれも発泡砥石として十分な性能を示すものであった。

「硬度 (ショア A)」 : 試料を温度 23℃、湿度 50% の部屋に 24 時間以上置き、JIS K7312 に準じて 1.5 mm 厚シートを 6 枚重ねて測定した。

「引張り強度、引張り応力、破断伸度」 : 試料を温度 23℃、湿度 50% の部屋に 24 時間以上置き、島津オートグラフ AG-100KNG (島津製作所製品
25 精密万能試験機) を使用して、JIS K7312 に準じて引張り速度を 50 mm/min で測定した。

表 2

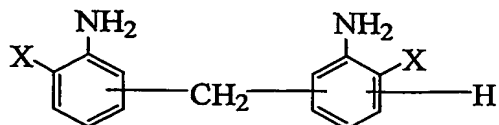
	実施例3	実施例4
プレポリマー①	260	270
ポリオール組成物	100	100
イオン交換水	0.5	0.7
整泡剤 トーレシコンSH-193	0.3	0.3
触媒 トロキヤット ET	0.3	0.3
砥粒 HF-210	—	79.3
比重(g/cm ³)	0.52	0.41
硬度(ショアー A)	92	81
抗張力(MPa)	7.5	3.7
25%モジュラス(MPa)	5.9	2.6
50%モジュラス(MPa)	7	3.1
破断伸度(%)	58	75
引裂強度(kN/m)	32.6	22.4

産業上の利用可能性

- 本発明のポリオール組成物は、特定のポリアミノクロロフェニルメタン化合物
- 5 の混合物(A)とポリオール(B)との特定量からなることにより相溶性に優れ、溶解安定性に優れ、液状の性質を示すことから、簡便な二液混合注型機での砥石用発泡成形品の成形を可能にするものである。さらに本発明によれば、発泡剤である水をMBOCAを含むポリオール組成物に添加することができ、二液硬化型発泡砥石用組成物を水の沸点以下で温度調節することができるので、成形時に水が飛
- 10 散することがないため密度分布が均一で、機械物性に優れた発泡砥石をもたらす、さらに、砥粒を添加することにより有用な発泡砥石、及びその製造法を提供することができる。本発明の発泡砥石は、ガラス、半導体用シリコン等の精密製品研磨用途に有用である。

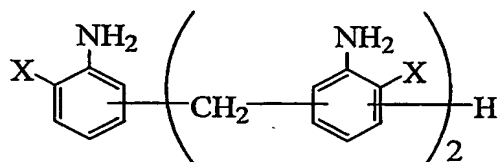
請 求 の 範 囲

1. (A)下記式で表される二核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を50～70重量%、



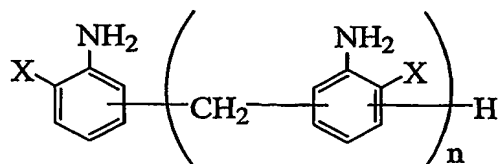
(式中、Xは各々独立に塩素原子又は水素原子を表す。)

下記式で表される三核体のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を20～40重量%



(式中、Xは各々独立に塩素原子又は水素原子を表す。)

及び下記式で表される四核体以上のポリアミノクロロフェニルメタン化合物を5～10重量%



(式中、Xは各々独立に塩素原子又は水素原子を表し、nは3以上の正数を表す。)

からなるポリアミノクロロフェニルメタン混合物を、(B)ポリオールに均一に溶解し、前記(A)/(B)の重量割合を30/70～60/40とすることを特徴とする二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物。

2. 前記ポリオール(B)が、分子量100～1500の主鎖にエーテル結合を有するポリオール及び／又は分子量50～500の側鎖にメチル基を有するポリオールである請求項1記載の二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物。

5

3. 前記ポリオール(B)が、テトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上である請求項1記載の二液硬化型発泡砥石用ポリオール組成物。

10 4. 請求項1記載のポリオール組成物(1)、ポリイソシアネート(2)及び水(3)とからなることを特徴とする二液硬化型発泡砥石用組成物。

5. 前記ポリイソシアネート(2)が、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであり、そのイソシアネート基当量が、300～580である請求項4記載の二液硬化型発泡砥石用組成物。

15

6. 前記ポリイソシアネート(2)が、トルエンジイソシアネート系末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーである請求項4記載の二液硬化型発泡砥石用組成物。

20

7. 請求項4記載の二液硬化型発泡砥石用組成物を発泡硬化して得られ、比重が0.3～1.2であることを特徴とする発泡砥石。

8. 請求項4の二液硬化型発泡砥石用組成物を、金型内へ注入し、発泡硬化させることを特徴とする発泡砥石の製造法。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G18/66, C08J5/14, B24B37/00, B24D11/00//C08L75:00,
(C08G18/66, C08G101:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G18/00/18-87, B24B37/00-37/04, B24D11/00-11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-322877 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; Par. Nos. [0016], [0045] (Family: none)	1-8
Y	JP 9-278864 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. [0017], [0045] (Family: none)	1-8
Y	WO 01/96434 A1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 20 December, 2001 (20.12.01), Claims; page 9, lines 6 to 13 & AU 6271601 A & US 2002/0183409 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 March, 2004 (19.03.04)

Date of mailing of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16099

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 49-35077 B1 (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 19 September, 1974 (19.09.74), Claims; column 3, line 34 to column 4, line 9 & FR 1524589 A & GB 1142667 A & US 3563906 A & US 3635851 A & DE 1593959 A	1-8
Y	JP 49-31980 B1 (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 27 August, 1974 (27.08.74), Claims; column 1, lines 20 to 35 & GB 1204230 A & FR 95608 E & DE 1793451 A & JP 49-35078 B1	1-8
Y	JP 55-40709 A (Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), 22 March, 1980 (22.03.80), Claims; page 2, lower right column, lines 5 to 20 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 08 G 18/66, C 08 J 5/14, B 24 B 37/00, B 24 D 11/00//
C 08 L 75:00, (C 08 G 18/66, C 08 G 101:00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 08 G 18/00/18-87, B 24 B 37/00-37/04, B 24 D 11/00-11/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 11-322877 A (大日本インキ化学工業株式会社), 1999. 11. 26, 特許請求の範囲, [0016], [0045] (ファミリーなし)	1-8
Y	J P 9-278864 A (大日本インキ化学工業株式会社), 1997. 10. 28, 特許請求の範囲, [0017], [0045] (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2004. 03. 19

国際調査報告の発送日

30. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 01/96434 A1 (東洋ゴム工業株式会社) , 2001. 12. 20, 特許請求の範囲, 9頁6-13行 &AU 6271601 A &US 2002/0183409 A1	1-8
Y	JP 49-35077 B1 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー) , 1974. 09. 19, 特許請求の範囲, 3欄34行-4欄9行 &FR 1524589 A &GB 1142667 A &US 3563906 A &US 3635851 A &DE 1593959 A	1-8
Y	JP 49-31980 B1 (イー・アイ・デュポン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー) , 1974. 08. 27, 特許請求の範囲, 1欄20-35行 &GB 1204230 A &FR 95608 E &DE 1793451 A &JP 49-35078 B1	1-8
Y	JP 55-40709 A (イハラケミカル工業株式会社) , 1980. 03. 22, 特許請求の範囲, 2頁右下欄5-20行 (ファミリーなし)	1-8